

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   6 月   6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 6 1 6 6 6  
Application Number:

(T. 10/C):      [ J P 2 0 0 3 - 1 6 1 6 6 6 ]

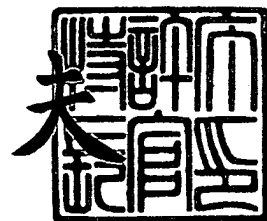
願      人  
Applicant(s):      株式会社荏原製作所

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 5 8 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 0310056

【提出日】 平成15年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 めっき方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
内

【氏名】 中田 勉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
内

【氏名】 佐保田 毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
内

【氏名】 三島 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 荏原ユージライト株  
式会社中央研究所内

【氏名】 君塚 亮一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 荏原ユージライト株  
式会社中央研究所内

【氏名】 小林 健

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

## 【代理人】

【識別番号】 100086324

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野 信夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100125748

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 徳明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007375

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206845

【包括委任状番号】 0300935

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 めっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電氣的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、25～75 g/l の銅イオンと、0.4 モル/l 以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電氣的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法。

【請求項 2】 めっき時の電気伝導度を、3 S/m 以下の条件として行う請求項 1 記載のめっき方法。

【請求項 3】 該有機酸あるいは無機酸として硫酸、アルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸を用いる請求項 1 または 2 記載のめっき方法。

【請求項 4】 該銅イオン源として、硫酸銅、酸化銅、塩化銅、炭酸銅、ピロリン酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅及び有機酸銅から選ばれる銅化合物を使用する請求項 1 ないし 3 の何れかの項記載のめっき方法。

【請求項 5】 該有機酸あるいは無機酸が硫酸であり、該銅イオン源が硫酸銅である請求項 1 ないし 4 の何れかの項記載のめっき方法。

【請求項 6】 該有機酸あるいは無機酸が硫酸であり、該銅イオン源が硫酸銅であって、該銅イオン濃度が 58 g/l 以下である請求項 1 ないし 5 の何れかの項記載のめっき方法。

【請求項 7】 半導体基板に上に形成させた凸凹形状パターンが、配線幅又はビアが 0.1  $\mu$ m 以下のものを含む請求項 1 ないし 6 の何れかの項記載のめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、めっき膜厚性均一性および埋設性を両立させためっき方法に関し、

更に詳細には、半導体基板などの基板に回路パターン配線を銅（Cu）めっきなどの金属めっきを用いて形成するための基板めっき方法に関し、特に、サブ $\mu$ m レベルの間隙を有するウェーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための銅めっき方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

ロジックデバイスにおけるLow-k/Cuダマシン配線は、高集積・高性能の多層配線を実現するための重要な技術である。なかでもCuの配線めっきに対する要求は厳しく、65nm世代以降には、さらに微細化されたダマシン構造に対する優れた埋設性や、300mmウェーハに対する優れた面内均一性あるいはめっき後段差の一層の低減が求められている。しかも、65nm世代以降ではバリアメタル/シード層が格段に薄膜化することが予想されるため、これらの要求事項の達成には一層の困難を伴うとされている。

#### 【0003】

事実、従来法のカップ式めっき装置においては、シード層が薄膜化するとシード膜自体の電気抵抗が増大するため、ウェーハのエッジから中心にかけての膜厚が薄くなり、面内均一性が失われる事例が認められている。この対策としては、遮蔽板と呼ばれる電場調整部品や分割アノード等を用い、電場を均一に制御する方法が考えられるが、めっき液の種類やシード膜厚に応じて部品やレシピを変える場合もあり、多様なサンプルに対応する場合、運用が複雑化する可能性がある。

#### 【0004】

もう一つの対策としては、シード膜自体の電気抵抗が面内均一性に及ぼす影響を支配しないくらいに、陽極と陰極（ウェーハ）の間の電気抵抗を大きくすることが考えられる。

#### 【0005】

これまでに、上記考えに基づいてめっき液中の硫酸濃度を低下させて、めっき液自体の抵抗を大きくする方法や（例えば、特許文献1参照）、電極間に特殊な抵抗体を挿入し、電極間の電気抵抗を増大させる方法が考案され実施されている。

(例えば、非特許文献 1 参照)。

**【0006】**

しかしながら、前者のめっき液の硫酸濃度を低下させる方法は、ボトムアップ性が低下するため、微細パターンでの埋め込み性の劣化が懸念されるものであった。特に、配線幅あるいはビア (Via) 径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の領域ではその影響が顕著となり、埋設できないという問題が生じている。

**【0007】**

**【特許文献 1】**

USP 6,350,366

**【非特許文献 1】**

M.Tsujimura et al., "A Novel Compact ECD Tool for ULSI Cu Metallization", Proc. ISSM, 2000, pp.106-109

**【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】**

従って、薄膜化されたシード層に対しても、優れた面内均一性と、微細化されたダマシン構造に対する優れた埋設性を付与することのできるめっき方法の開発が求められており、本発明はこのようなめっき方法の提供を課題とするものである。

**【0009】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、一定濃度以上の酸を含有するめっき浴を使用し、ウェーハと陽極の間に電氣的抵抗体を挿入することにより、面内均一性と埋設性を両立しためっきを行うことができることを見出し、本発明を完成した。

**【0010】**

すなわち本発明は、半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電氣的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、 $25 \sim 75 \text{ g/l}$  の

銅イオンと、0.4 モル／l 以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電氣的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法である。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のめっき方法において使用される銅めっき液は、25～75 g／l の銅イオンと、0.4 モル／l 以上の有機酸あるいは無機酸を含有するものである。

#### 【0012】

この銅めっき液における銅イオン源としては、硫酸銅、酸化銅、塩化銅、炭酸銅、ピロリン酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅及び有機酸銅から選ばれる銅化合物を例示することができる。

#### 【0013】

また、有機酸あるいは無機酸（以下、「酸類」という）としては、硫酸、アルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸を例示することができる。

#### 【0014】

この酸類の濃度は、0.4 モル／l 以上であり、これより低い濃度では、埋設性が悪くなる場合がある。この酸類の好ましい濃度としては、0.4 から 1.0 モル／l である。

#### 【0015】

なお、本発明方法で使用するめっき液の特に好ましい酸類と銅イオン源の組み合わせは、硫酸と硫酸銅の組み合わせであり、特に、銅イオン濃度が 58 g／l 以下となるような組み合わせである。

#### 【0016】

一方、本発明のめっき方法においては、ウェーハと陽極の間に電氣的抵抗体を挿入することが必要である。この電氣的抵抗体としては、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミック系の多孔質体や、PTFE フィルタ、ポリエチレン等の多孔質プラスチックなどをシート状にしたものが利用できる。

#### 【0017】

これらの電氣的抵抗体は、めっき時の電気伝導度を、通常のめっき時の電気伝

導度の半分以下、例えば、 $3\text{ S/m}$ 以下とするようなものであることが好ましい。

#### 【0018】

本発明のめっき方法においては、上記以外は、従来公知の方法を適宜採用することができる。例えば、めっき浴中には適当な濃度の塩素イオンと添加剤を加えることができる。この添加剤としては、電析反応を抑制する高分子界面活性剤、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物、レベリングを制御する窒素系飽和有機化合物、有機染料化合物等を一種または二種以上組み合わせて添加することができる。

#### 【0019】

また、めっきに用いる陽極も公知の溶解性電極や不溶解性電極を使用することができる。更に、めっきされるウェーハも常法に従って、バリア層やシード層を形成したものを使用することができる。更にまた、めっきに使用する装置としても、フェイスアップ型、フェイスダウン型、縦型等種々のものを使用することが可能である。

#### 【0020】

##### 【作用】

本発明方法では、めっき浴中の酸類濃度を $0.4\text{ モル/l}$ 以上と濃くすることにより埋設性の向上を実現すると同時に、陽極とウェーハの間に電氣的抵抗体を挿入してめっきすることにより優れた面内均一性を達成したものである。

#### 【0021】

この二つの組み合わせにより、面内均一性と微細な配線溝あるいはビアに対する埋込性という二つの相反する性質を満足することが可能となった。

#### 【0022】

##### 【実施例】

以下、実施例および参考例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等により何ら制約されるものではない。

#### 【0023】

##### 参 考 例 1

### 電氣的抵抗体の選定：

電氣的抵抗体は、めっき液を内部に含浸可能な多孔質材料の中から選定した。まず、電極間の電流は、電氣的抵抗体の空洞部に満たされためっき液を介して流れるため、電氣的抵抗体の材質、気孔率、ポア径の適切な選定が必要である。そこで、SiCとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2種類の材質について、気孔率とポア径の異なるものを用意した。これらの材料をめっき液の満たされた電極間に挿入し、実際にめっきを行ない、この時の電流と電圧を計測して抵抗を求めた。

#### 【0024】

これらの抵抗値から、電氣的抵抗体の無い条件で求めた抵抗値を差し引き、得られた抵抗値より電氣的抵抗体の電気伝導度を求めた。気孔率と電気伝導度の関係及びポア径と電気伝導度の関係を図1および図2に示す。電気伝導度は、気孔率に比例して大きくなる傾向あり、ポア径に対しては、ある値以下で上昇する傾向が見られた。また、材質の影響は認められなかった。

#### 【0025】

以上の結果を踏まえて、電氣的抵抗体は、グラフ中の点線で囲んだ気孔率及びポア径のものを選択した。材質に関しては、気孔率はポア径の面内分布が良好なことなどの観点からSiCを選択した。

#### 【0026】

##### 実施例 1

図3に模式的に示すめっきセルを用い、電氣的抵抗体を使用した場合の面内均一性および埋設性について試験した。図中、1はめっきセル、2はウェーハ、3は陽極、4は電氣的抵抗体、5はウェーハシール、6は陰極電極を示す。試験ウェーハとしては、SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>/Ta/Cuの順で処理した200mmおよび300mmのシリコンウェーハを用いた。また、シード層のCuは、20nmおよび60nmとした。

#### 【0027】

このウェーハは、プロセス面を上向きにしてステージに装着され、アノードとウェーハ間には、厚さ10mmのSiCが電氣的抵抗体として配置される。また、ウェーハ外周部には、めっき液の漏れを押さえるシールと、陰極接点が配置され

ている。めっき液は、電氣的抵抗体とウェーハの間に導入し、めっきを行なった。なお、めっき液の組成および条件は、下記の通りである。

**【 0 0 2 8 】**

( めっき液組成 )

硫酸銅五水塩	2 2 5 g / L
硫 酸	5 5 g / L
塩 素	6 0 p p m
添 加 剤 ( P E G )	2 0 m l / L

( めっき条件 )

電流波形	直 流
電流密度	2 0 m A / c m <sup>2</sup>
浴 温	2 5 ℃
めっき時間	2 分

**【 0 0 2 9 】**

( 測定方法 )

めっき後の膜厚は、直流 4 探針法を用いて C u 膜のシート抵抗を測定し、既知の抵抗率から膜厚に換算した。膜厚の面内分布と均一性は、エッジから 4 mm 内側を直径方向に 3 5 5 点を計測して求めた。

**【 0 0 3 0 】**

( 実験結果 )

図 4 に、2 0 0 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を、図 5 に、3 0 0 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果をそれぞれ示す。シード膜厚が 2 0 n m の場合の面内分布は、6 0 n m の場合とほぼ同一であり、エッジ部の膜厚が増大する傾向は認められなかった。また、3 0 0 mm の基板に 1 . 0  $\mu$  m のめっきを施した場合の面内均一性は  $3 \sigma = 3 \%$  以下であった。

**【 0 0 3 1 】****実 施 例 2**

C u シード層を 6 0 n m とした、3 0 0 mm の基板（前処理は、実施例 1 と同じ）に、下記条件により、平均膜厚が 0 . 5  $\mu$  m、1 . 0  $\mu$  m および 2 . 5  $\mu$  m と

なる時間でめっきを施した。めっき後、膜厚分布を測定した結果を図6に示す。平均膜厚が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $1.0\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \mu\text{m}$ のいずれにおいても面内分布に大きな変化は見られず、面内均一性 ( $3\sigma$ ) は、 $2.2\%$ ～ $3.3\%$ であった。

#### 【0032】

( めっき液組成 )

硫酸銅五水塩	225 g/L
硫酸	55 g/L
塩素	60 ppm
添加剤 (PEG)	20 ml/L

( めっき条件 )

電流波形	直 流
電流密度	20 mA/cm <sup>2</sup>
浴 温	25℃

#### 【0033】

硫酸銅めっき液の硫酸濃度と電気伝導度の関係は、図7に示す通りであり、電氣的抵抗体を用いない従来のめっきは、用いられる硫酸濃度が $10\sim 60\ \text{g/L}$ であることから、電気伝導度が $6\ \text{S/m}\sim 20\ \text{S/m}$ の範囲で行われていたといえる。これに対し、電氣的抵抗体を用いた場合は、図2および3に示すように、電気伝導度が $3\ \text{S/m}$ 以下の条件でのめっきが可能であったことから、良好な面内均一性を達成できたと考えられる。

#### 【0034】

また、図8にシード層を変化させた場合の電気伝導度と膜厚分布 (ウェーハセンターの凹み具合) の関係を示す有限要素法 (FEM) での計算結果を示す。この結果からも、電気伝導度と膜厚分布に及ぼすシード膜厚の影響が確認された。

#### 【0035】

##### 【発明の効果】

特定の酸濃度のめっき浴および電氣的抵抗体を電極間に挿入することで、シード膜厚やめっき厚に依存しない、良好なCuめっき膜厚の面内均一性が得られることを確認できた。

## 【0036】

特に、半導体基板に上に形成させた凸凹形状パターンが、配線幅又はビアが $0.1\mu\text{m}$ 以下のものを含む場合であっても埋込性良くめっきできるので、 $65\text{nm}$ 世代以降のCu配線めっきにおいても良好な面内均一性を達成できる有効な手段になると期待される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 気孔率と電気伝導度の関係を示す図面。Type AはSiCを、Type Bは $\text{Al}_2\text{O}_3$ をそれぞれ示す。

【図2】 ポア径と電気伝導度の関係を示す図面。

【図3】 本発明方法の実施形態を模式的に示す図面。

【図4】  $200\text{mm}$ ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を示す図面。AはSeed Layer  $20\text{nm}$ を、BはSeed Layer  $60\text{nm}$ を示す。

【図5】  $300\text{mm}$ ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を示す図面。AはSeed Layer  $20\text{nm}$ を、BはSeed Layer  $60\text{nm}$ を示す。

【図6】 異なる膜厚でめっきを施した場合の膜厚分布を示す図面。Aは $0.5\mu\text{m}$ 、Bは $1.0\mu\text{m}$ 、Cは $2.5\mu\text{m}$ を示す。

【図7】 通常の硫酸銅めっき液での硫酸濃度と電気伝導度の関係を示す図面。

【図8】 有限要素法(FEM)による、シード層を変化させた場合の電気伝導度と膜厚分布の計算結果を示す図面。

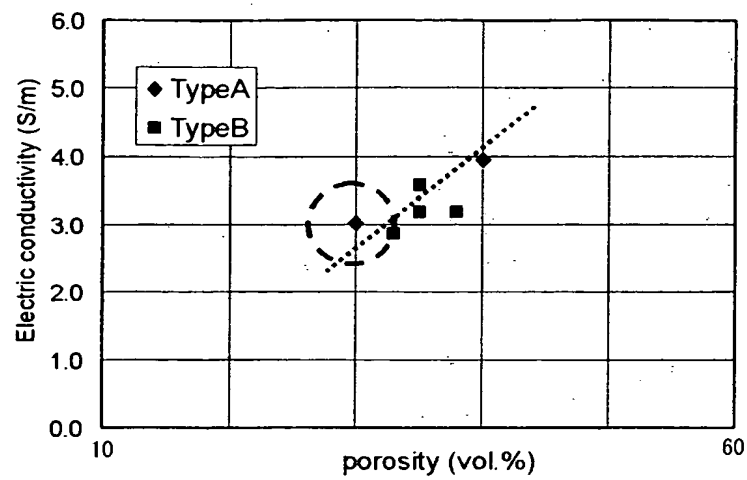
## 【符号の説明】

- 1 …… めっきセル
- 2 …… ウェーハ
- 3 …… 陽極
- 4 …… 電氣的抵抗体
- 5 …… ウェーハシール
- 6 …… 陰極電極

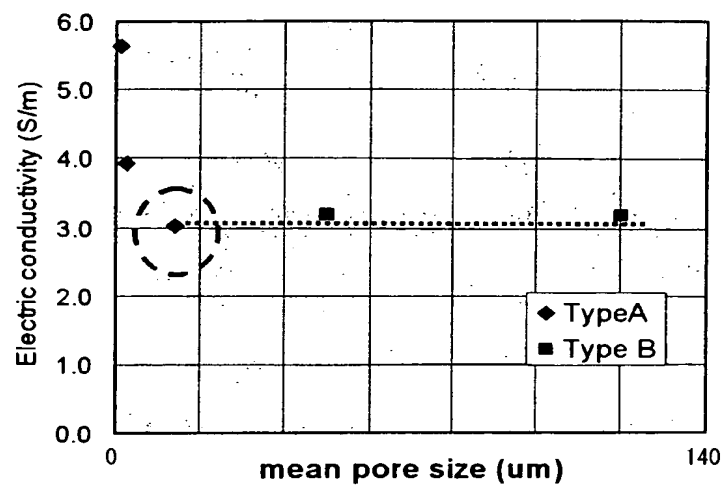
以 上

【書類名】 図面

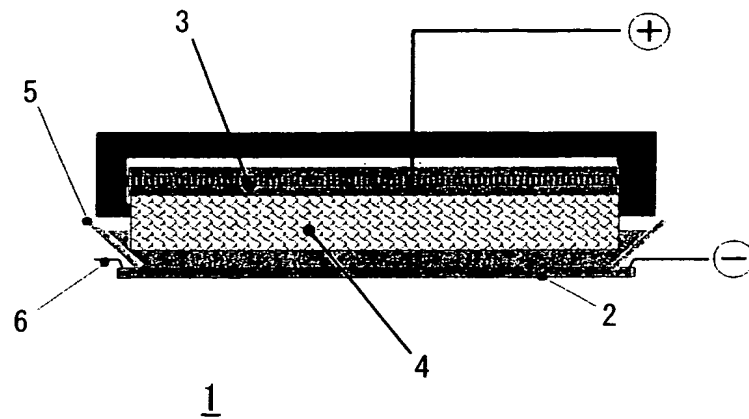
【図 1】



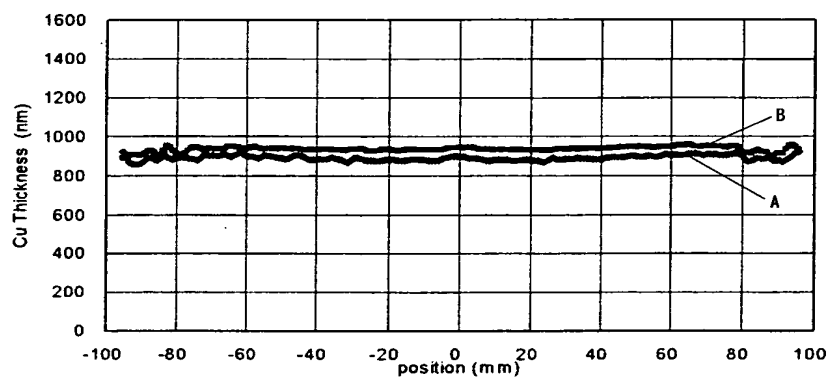
【図 2】



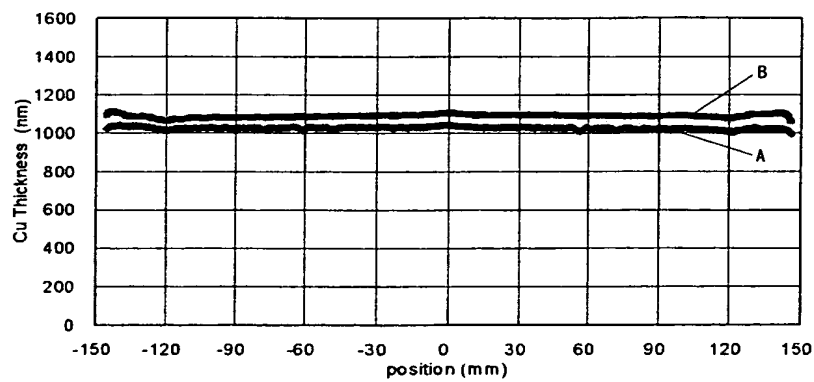
【図 3】



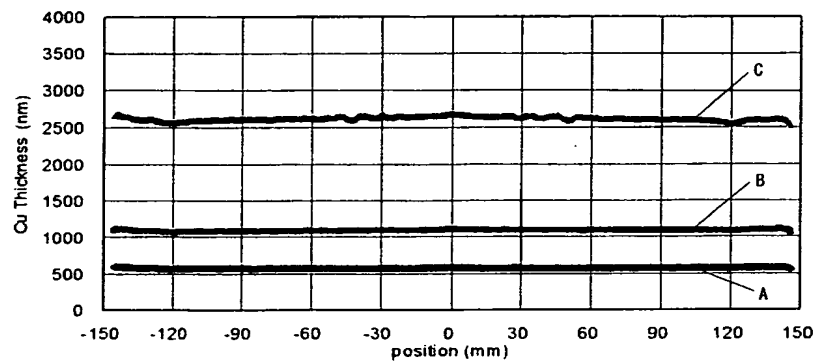
【図 4】



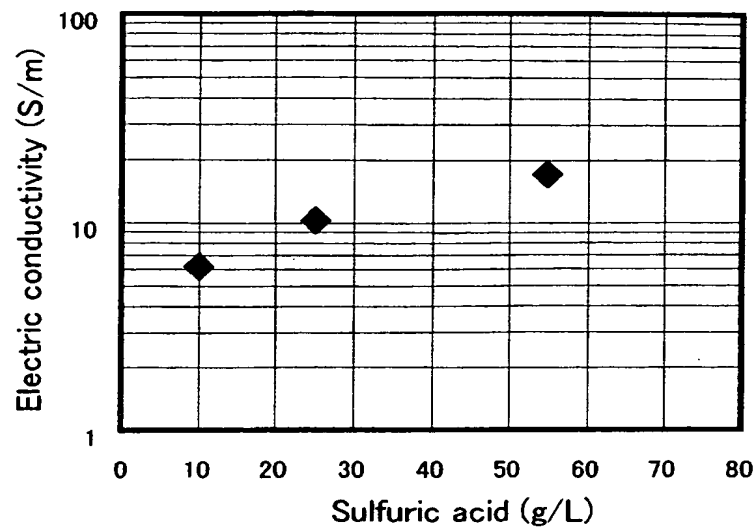
【図 5】



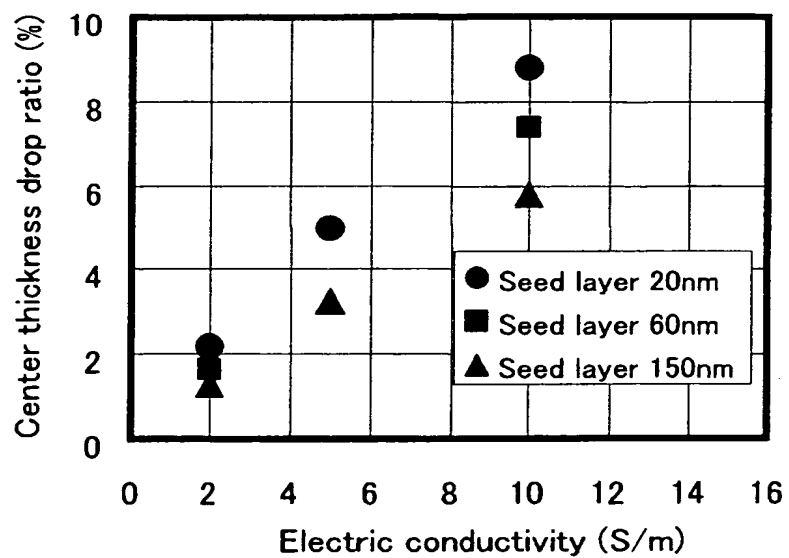
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄膜化されたシード層に対しても、優れた面内均一性と、微細化されたダマシン構造に対する優れた埋設性を付与することのできるめっき方法を提供すること。

【解決手段】 半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電氣的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、25～75 g/l の銅イオンと、0.4 モル/l 以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電氣的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 1 6 1 6 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名	株式会社荏原製作所